



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

239 213

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 07 03 84
(21) PV 1651-84

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 125/075

(40) Zveřejněno 15 05 85

(45) Vydáno 01 08 87

(75)
Autor vynálezu

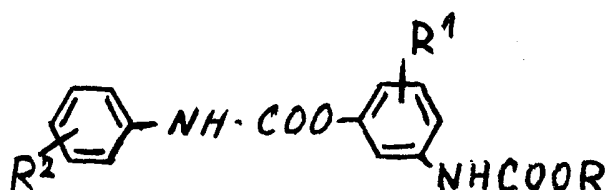
TOMAN JAROMÍR ing. CSc., PARDUBICE;
PSCHIEDT JIŘÍ ing., BOHDANEČ;
SÁDLA LUBOŠ ing.;
BEŠTOVÁ JANA ing., PARDUBICE

(54)

Způsob izolace o-(3-alkoxykarbonylamino-fenyl-)-
-N-arylkarbamatů

Způsob izolace čistých o-(3-alkoxykarbonylamino-fenyl)-N-arylkarbamatů ze směsi, která vznikne reakcí fosgenu s deriváty fenolu v polárním aprotickém rozpouštědle za přítomnosti terciárního aminu, které se používají jako účinná složka pro selektivní herbicidní prostředky, zvláště pro cukrovou řepu. Podstatou je extrakce reakcí vzniklého terc. aminhydrochloridu vodou za přídavku 0,01 až 10 % hmotnostních anorganické nebo organické kyseliny.

Vynález se týká způsobu izolace O-(3-alkoxykarbonylamino-
fenyl-)N-arylkarbamátů obecného vzorce



ve kterém značí

R - alkyl C₁ - C₄

R¹ = R² -H, alkyl C až C₆, -NO₂, NR₂', kde R₂' = alkyl C₁ až C₆
nebo H, halo, -haloalkyl C₁ až C₆, kyano, alkoxy C₁ až C₆

ze směsi, která vznikne reakcí fosgenu s deriváty fenolu, zvláště pak s estery kyseliny N-hydroxyfenylkarbamové v polárním aprotickém rozpouštědle v přítomnosti terciárního aminu vázajícího reakční chlorovodík. Vzniklý arylchlorformiát reaguje s primárním aromatickým aminem za přítomnosti uvedené terciární baze.

Biskarbamáty uvedeného obecného vzorce se vyznačují vysokou biologickou účinností proti plevelům a z těchto důvodů jsou klíčovou účinnou látkou selektivních herbicidních prostředků používaných zvláště pro cukrovou řepu.

Průmyslově se připravují převážně reakcí arylisokyanátu se substituovaným fenolem v prostředí organického rozpouštědla za katalytického působení trialkylaminů, například triethylaminu. Tento postup je zvláště vhodný pro velkotonážní výroby, neboť příprava arylisokyanátů je náročná jak technologicky, tak i aparaturně. Je nutno pracovat s velkým přebytkem fosgenu, což si vynucuje jeho regeneraci. Výhodou však jsou vysoké výtěžky,

velmi dobrá kvalita a malé množství odpadních látek.

Je popsána i příprava tzv. Hoffmanovým odbouráním substituovaných amidů benzoových kyselin účinkem chlornanu sodného, kde vzniklý arylisokyanát následně reaguje se substituovaným fenolem (DOS 2 548 573). Tento postup má však spíše preparativní význam.

Další metoda vhodná pro střednětonážní výroby spočívá v reakci arylaminu a substituovaného fenolu s ekvimolárním množstvím fosgenu za přítomnosti akceptoru protonů nebo odděleně se připraví arylchlorformiát, který následně reaguje s aromatickým aminem. Tento poměrně jednoduchý postup poskytuje produkt v dobrém výtěžku avšak v nedostatečné kvalitě, neboť obsahuje značné množství symetrické diarylmočoviny a jiných vedlejších produktů, které vznikají hlavně při zpracování reakční směsi, neboť vzniklé biskarbamáty jsou při zvýšené teplotě a daných podmínkách tepelně nestálé.

Uvedenou nevýhodu částečně odstraňuje způsob izolace O-(3-alkoxykarbonylamino-fenyl)-N-arylkarbamátů ze směsi, které vznikne reakcí fosgenu s deriváty fenolu v polárním aprotickém rozpouštědle v přítomnosti terciárního aminu podle tohoto vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že po skončení reakce se terc. aminhydrochlorid a nezreagované složky extrahují vodou za přídavku amorganické a/nebo organické kyseliny jako kyseliny solné, sírové, fosforečné, octové, citronové, mravenčí, s výhodou fosforečné a octové v množství 0,01 až 10 % hmotnostních. Přítomnost kyselých složek v organické fázi má stabilizační účinek na konečný produkt reakce, a tím umožňuje podstatné snížení obsahu vedlejších látek. Tímto způsobem se získají biskarbamáty nejen ve velmi dobrém výtěžku, ale i o vysoké čistotě. Z reakční směsi se oddestiluje rozpouštědle při teplotě max. 135 °C (event. za sníženého tlaku) a destilační zbytek obsahující biskarbamát a korespondující terc. aminhydrochlorid se smísí s vhodným, s vodou málo nebo nemísitelným rozpouštědlem, aby biskarbamát byl při teplotě cca 80 °C v roztoku, načež se extrahuje terc. aminhydrochlorid nejprve vodou, v dalších extrakcích vodou za přítomnosti anorganické nebo organické kyseliny, aby se odstranil

i volný amin, způsobující snížení stability a zároveň zajistil stabilizační účinek kyselého prostředí. Po extrakci je možno roztok azeotropicky odvodnit a podrobit krystalizaci. Získaný produkt obsahuje min. 97 % účinné látky. Jako rozpouštědlo jsou vhodné hydrolysně stálé aromatické uhlovodíky jako benzen, toluen, xylen nebo chlorované alifatické uhlovodíky jako dichlorethan, tetrachlorethan, nebo chlorované aromatické uhlovodíky jako chlorbenzen, dichlorbenzeny. Vlastní extrakce se provádí s výhodou při teplotě těsně pod bodem varu azeotropu voda - organické rozpouštědlo. Přítomnost rozpouštědla při extrakci není nutnou podmínkou pro přípravu látky, ale pro dokonalé odstranění reakčního terc. aminhydrochloridu, které není úplné při vypírání z pevné fáze.

Tímto postupem lze získat biskarbamat ve výtěžku nad 85 % theorie, přičemž obsah jednotlivých vedlejších látek se pohybuje v desetinách procenta.

Pro bližší objasnění podstaty vynálezu jsou dále uvedeny následující příklady provedení:

Příklad 1: O-(3-methoxykarbonylamino-fenyl-)-N-(3-methylfenyl-)
karbamát

K 50,8 g (0,51 mol) fosgenu rozpuštěného ve 200 ml bezvodého ethylacetátu bylo za chlazení přikapáno při 15 °C směs 80,2 g (0,480 mol) 3-methoxykarbonylamino-fenolu 100 %ního a 77,2 g (0,518 mol) N,N-diethylanilinu s obsahem nad 99,5 %th. rozpuštěných ve 180 ml bezvodého ethylacetátu. Ke konci dávkování teplota vystoupila na 20 °C. Vyhřáto na 50 °C a po 30 min míchání při 50 °C byla reakční směs ochlazená na 30 °C, načež se při této teplotě přikapal roztok 51,4 g (0,480 mol) 3-toluidinu a 71,5 g (0,480 mol) diethylanilinu v 72 ml bezvodého ethylacetátu. Po nadávkování se reakční směs vyhřála na 70 °C a při této teplotě byla udržována po 30 min. Potom byly těkavé podíly oddestilovány až do teploty 125 °C v destilačním zbytku, ke kterému bylo potom přidáno 1 500 ml toluenu a 200 ml vody, zahřáto na 80 °C a po 10 min míchání nechána odseparovat vodná fáze, která se odpustila. Organická fáze byla extrahována ještě 3 krát

200 ml 5%ní kyseliny octové. Po pečlivém oddělení poslední vodné fáze bylo provedeno azeotropické odvodnění toluenového roztoku a ochlazeno na 0 °C. Vyloučené krystaly ostře odsáty, promyty 100 ml toluenu a usušeny za sníženého tlaku při teplotě maximálně 80 °C. Bylo získáno 126 g produktu s obsahem 98,5 % účinné látky, tj. 85 % theorie. Ochlazením vodné fáze z extrakce se vyloučilo dalších 5 g produktu, který je možno vrátit k reakční směsi před extrakcí.

Příklad 2: O-(3-ethoxykarbonylamino-fenyl)-N-fenylkarbamát

Provedení příkladu obdobné jako u příkladu 1 s tím rozdílem, že bylo užito ekvivalentní množství 3-ethoxykarbonylamino-fenolu a anilinu, po skončení záhřevu na 50 °C při přípravě ehlorformiátu byl zbylý fosgen oddestilován s 150 ml ethylacetátu, načež se provedla reakce s anilinem. Po skončení reakce a oddestilování ethylacetátu byla reakční směs naředěna 1 500 ml xylenu a 200 ml vody, další postup shodný jako u př. 1. Získáno 135 g produktu s obsahem 99,2 % účinné látky, tj. 91 % theorie.

Analogicky byly připraveny:

Ethyl-N-(3-N-(2-chlorfenyl)-karbamoyloxy)-fenyl)-karbamát

t. 117 až 119 °C výt. 86 %

Ethyl-N-(3-(N-(3-trifluormethylfenyl)-karbamoyloxy)-fenyl)-karbamát

t. 130 až 131 °C výt. 90 %

Ethyl-N-(3-(N-(3-chlor-4-methylfenyl)-karbamoyloxy)-fenyl)-karbamát

t. 150 až 151 °C výt. 87 %

Butyl-N-(3-(N-(3-nitrofenyl)-karbamoyloxy)-4-dimethylamino-fenyl)-
-karbamát

t. 203 až 205 °C výt. 86 %

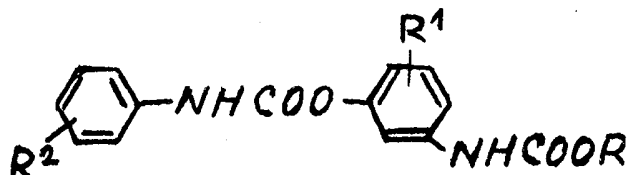
Methyl -N-(3-(N-(3-kyanofenyl)-karbamoyloxy)-4-ethoxyfenyl)-karba-
mát

t. 212 až 215 °C výt. 85,5 %

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

239 213

Způsob izolace O-(3-alkoxykarbonylamino-fenyl-)-N-arylkarbamátů obecného vzorce



ve kterém R značí alkyl C_1 až C_4 , $R^1 = R^2$ značí H, alkyl $C_1 - C_6$, $-NO_2$, $-NR_2'$, kde $R' =$ alkyl $C_1 - C_6$, -halogen, haloalkyl $C_1 - C_6$, kyano, alkoxy $C_1 - C_6$, ze směsi vzniklé reakcí fosgenu s deriváty fenolu v polárním aprotickém rozpouštědle v přítomnosti terciárního aminu a následnou reakcí s primárním aromatickým aminem za přítomnosti terciárního aminu, vyznačující se tím, že vzniklý terciární amin hydrochlorid se extrahuje vodou za přídavku 0,01 - 10 % anorganické či organické kyseliny, jako chlorovodíkové, sírové, fosforečné, octové, citronové, mravenčí.